

平成 30 年 5 月 29 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26289028

研究課題名(和文) 全く新しいデザイン潤滑添加剤である酸化グラフェンの開拓

研究課題名(英文) Development of graphene oxide as new tailor-made lubricating additives

研究代表者

木之下 博(Kinoshita, Hiroshi)

兵庫県立大学・工学研究科・教授

研究者番号：50362760

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,900,000円

研究成果の概要(和文)：酸化グラフェンは、1層のグラファイト構造でサイズは数 $\mu\text{m}$ 以上に達する。特異な点として、非常に多くの酸素官能基を有する。本研究では、酸化グラフェンを水、イオン液体、潤滑油に分散してトライボロジー特性を調べた。その結果、水分散で得られた非常に低い摩擦係数は、トライボフィルムの形成と摺動面に酸化グラフェンが存在することとの協調効果で達成されることが示唆された。イオン液体に分散した時は、若干の摩擦係数低減効果が見られた。さらに添加によってイオン液の腐食摩耗は抑えられたが、酸化グラフェンの添加濃度が高いと摩耗が大きくなった。潤滑油への添加ではアニオン系界面活性剤を用いることで潤滑性が向上した。

研究成果の概要(英文)：Graphene oxide (GO) has one layer of graphite structure with a size of over several  $\mu\text{m}$ . In addition, GO has many oxygen functional groups. In this study, tribological properties of GO dispersions in water, ionic liquid, and lubricating oil. The very low friction coefficient obtained by GO water dispersion can be achieved by the synergetic effect of the formation of the tribofilm and the presence of GO on the sliding surface. When GO was dispersed in ionic liquid, a slight effect of reducing friction coefficient was observed. In addition, corrosion wear of ionic liquid friction was suppressed by adding GO in ionic liquid, but the sliding wear was increased in increasing concentration of GO. When GO was added to lubricating oil, lubricating property was improved as GO was dispersed in lubricating oil using anionic surfactant.

研究分野：トライボロジー

キーワード：酸化グラフェン トライボロジー 添加剤 摩擦 摩耗 潤滑油 水潤滑 イオン液体

### 1. 研究開始当初の背景

摩擦・摩耗の低減は直接的には消費エネルギーの減少と機器の高寿命化、間接的に機器の小型化をもたらす。それゆえ、産業革命以来、高性能の潤滑剤の開発は機械工学全般の重要な課題である。現在最も注目されている次世代の潤滑剤の1つが、近年ノーベル物理学賞受賞でも注目を集めたグラフェンである。酸化グラフェンは、グラフェンを大量合成する前駆物質である。酸化グラフェンはグラファイトの六員環構造を有する1層のグラファイト構造でサイズは数 $\mu\text{m}$ 以上に達する。特異な点として、化学安定性の非常に高い表面(基底面)にも非常に多くの酸素官能基を有する。O/C比は0.5で実には構成炭素の2つに1つが酸素と結合しているほど酸素濃度である。このように高酸素官能基密度のため、金属への吸着性が非常に高いことが期待される。さらに水など極性分子液体を表面に吸着しやすく、それらが酸化グラフェン間に挟まれて酸化グラフェン同士の凝集を防ぎ、結果、極性分子の液体への分散性が極めて高い。

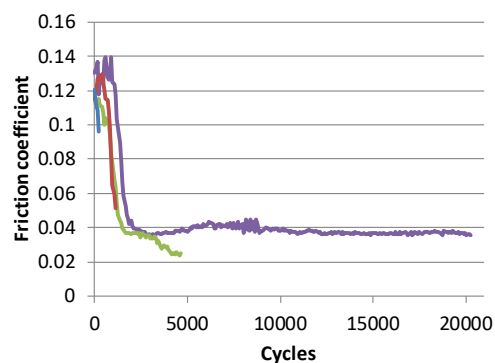
我々は酸化グラフェンの分散水が、驚くべきことにスチール基板でも摩擦係数が0.05を下回り、摩耗も極めて低いことを見いだした。しかしながら、その低摩擦発現機構は未明である。また潤滑では水以外の液体、すなわち潤滑油を用いるのが一般的である。この潤滑油への添加剤として用いるのは産業的に非常に重要である。ただ酸化グラフェンは極性が高くそのままでは、無極性の分子で構成されている潤滑油には分散しない。さらに近年潤滑液体としてイオン液体が注目されているが、優れた潤滑性を示す一方、金属間の摩擦では腐食摩耗が発生することが懸念されている。この腐食摩耗は摩擦面に発生する高圧と高剪断によって反応の高いイオン液体が金属と化学反応を生じるためである。そのため、酸化グラフェンをイオン液体に添加することによって、酸化グラフェンが摩擦面に存在することで金属間の直接接触を防ぎ、イオン液体と金属との反応を抑制し、結果的に腐食摩耗を抑制できると思われる。

### 2. 研究の目的

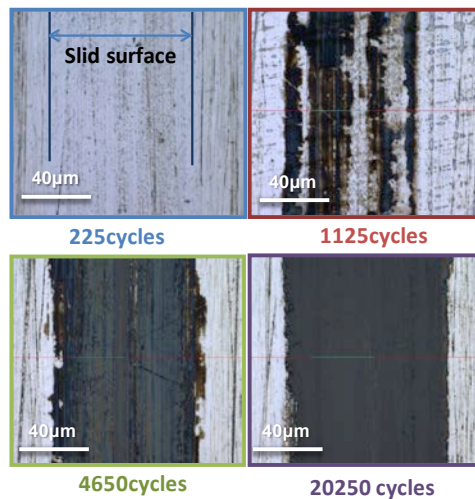
そこで本研究では、水、イオン液体、潤滑油の各々の潤滑液体に最適な酸化グラフェンのデザイン指針(主にサイズ、官能基密度、官能基種)を明確にし、潤滑添加剤としての確立を目指す。

### 3. 研究の方法

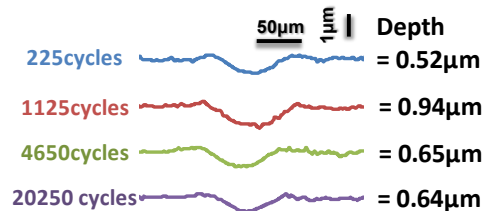
酸化グラフェンは改良ハマーズ法で合成した。この方法は溶液プロセスであり、最終的に酸化グラフェンは水分散状態で得られる。水分散の実験ではこの得られた水分散液をそのままの状態を用いている。濃度は0.1mass%である。潤滑油はポリアルファオレフィン(PAO)を用いている。さらにイオン液体はイミダゾリウム系のイオン液体である



(a) Friction coefficients



(b) Optical micrographs



(c) Cross sections

図1 異なる摺動回数での酸化グラフェン分散水による実験結果[3]. (a)摩擦係数変化. (b)摩擦試験後の摩擦部の顕微鏡写真. (c)摩擦部の断面図.

[BMIM][BF4]を用いた。摩擦試験は往復動タイプで摺動振幅は1~2mmである。

### 4. 研究成果

#### 4.1 酸化グラフェン水分散での潤滑メカニズムの解明[2-4]

酸化グラフェン水分散での低摩擦メカニズムの解明を行った。摩擦試験は荷重 1.68Nで基板が SUS304、ボールはタングステンカーバイドの $\phi 2\text{mm}$ で行った。この条件で酸化グラフェン分散水を用いることで、摩擦係数が0.05以下となる。摺動回数を変えて4回同様の実験を行った。図1(a)は摩擦係数と摺動回数の関係であるが、初期には比較的高い摩擦であるが、その後低い摩擦となる。図1(b)は各実験の終了後に摩擦面を顕微鏡で観

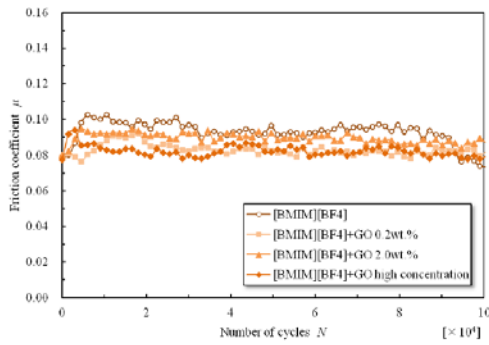


図2 様々な濃度でイオン液体に酸化グラフェンを添加し摩擦実験を行った時の摩擦係数[1].

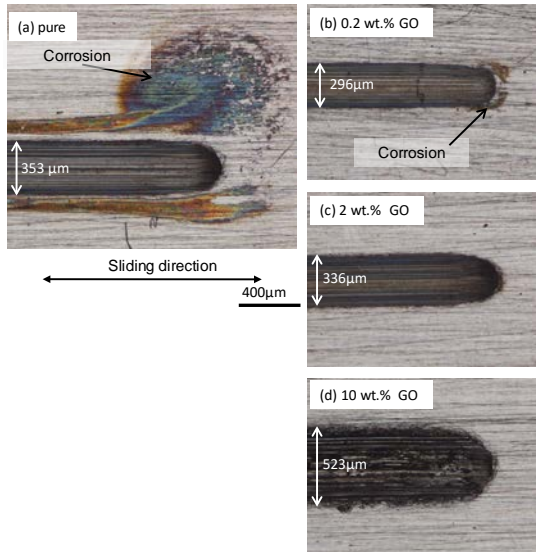


図3 様々な濃度でイオン液体に酸化グラフェンを添加し摩擦実験を行った後の摩擦部の顕微鏡写真[1].

察したものであるが、摩擦係数が高い時に終了した 225cycles のものは摩擦面にほとんど何も見えないが、摩擦が低下中の 1125cycles のものではうっすらと黒いトライボフィルムが形成されている。さらに完全に摩擦が低下した 4650cycles のものでは全体にトライボフィルムが形成され、20250cycles のものではトライボフィルムがさらに厚く形成されている。このようにトライボフィルムの形成によって摩擦が低下することが明らかとなった。さらに研究の結果、トライボフィルムの形成と摺動面に酸化グラフェンが存在すること協調効果によって摩擦係数が 0.05 以下の低摩擦になることが明らかとなった。

#### 4. 2 酸化グラフェンによるイオン液体の腐食摩耗防止効果[1]

イオン液体は優れた潤滑性を有するが腐食摩耗が発生する。その防止のために酸化グラフェンをイオン液体に添加した。摩擦試験は荷重 10.8N で基板が SUS304, ボールは SUJ2 の φ2mm で行った。図 2 は酸化グラフェンの添加濃度を変えて摩擦実験を行ったものである。酸化グラフェンを添加すること

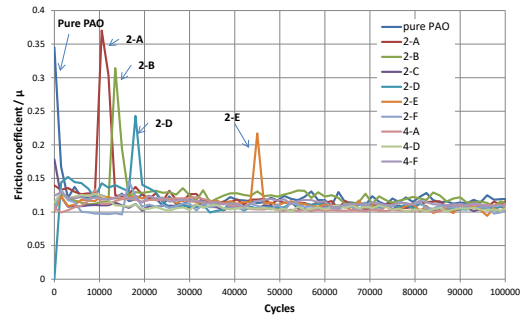


図4 様々な界面活性剤を用いて酸化グラフェンを PAO に分散し摩擦実験を行った時の摩擦係数[2].

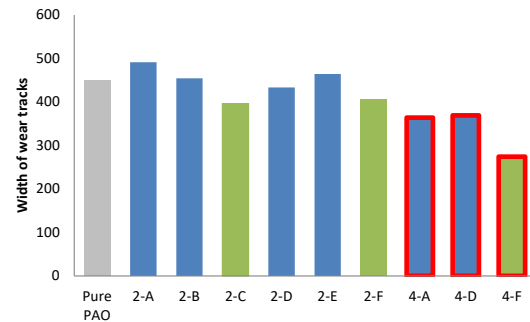


図5 様々な界面活性剤を用いて酸化グラフェンを PAO に分散し摩擦実験を行った後の摩耗痕幅[2].

によって若干の摩擦係数の低下が認められる。図 3 は試験後の摩擦面の顕微鏡写真である。(a)の無添加のものでは摺動面だけでなくその周りも腐食反応が見受けられる。(b)-(d)は酸化グラフェンを添加したものであるが、無添加のもののような腐食摩耗が見られない。しかしながら添加量が増加するに従って摩耗幅増加していつている。すなわち添加量が 0.2mass% の時にもっとも摩耗幅が小さくなっていった。

#### 4. 3 酸化グラフェンの潤滑油への添加[2]

酸化グラフェンは極性が高く、そのままでは無極性の分子で構成された潤滑油には分散できない。そのため、界面活性剤を用いて潤滑油(PAO)に分散することを試みた。界面活性剤としてはアニオン系(C12H25NaO4S)とカチオン系(C19H42BrN, C34H72BrN)のものを用いた。分散方法としてはまず酸化グラフェン分散水に界面活性剤を加える。それを中間溶液としてエタノールあるいは1プロパノールで水を置換する。最終的に中間溶液を PAO に置換することで酸化グラフェンを PAO に分散させる。これは水をなるべく PAO に混入するのを防ぐためである。このように界面活性剤 3 種, 中間溶液が 2 種の酸化グラフェン分散 PAO を用意した。さらに添加濃度も 2mass% と 4mass% の 2 種類用意した。摩擦試験は荷重 10.8N で基板が SUS304, ボールは SUJ2 の φ2mm で行った。摩擦試験は荷重 10.8N で基板が SUS304, ボールは SUJ2 の φ2mm で行った。図 4 は摩擦実験時の摩擦係

数変化を示している。ただ摩擦係数に関しては、酸化グラフェン添加の顕著な摩擦係数減少は確認できなかった。ただ、カチオン系の界面活性剤を用いた場合にスパイク状の急激な摩擦上昇が観察されている。さらに図5は摩擦実験後に基板摩擦部の摩擦幅を示している。赤で囲んでいるのが添加濃度が4mass%で有り、摩擦幅が小さくなっている。さらにその中でもアニオン系の界面活性剤を用いたものが最も小さな摩擦係数となっている。これらのことからアニオン系の界面活性剤を用いた時に特に摩擦に関して潤滑性が向上することが明らかとなった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- [1] H. Kinoshita, M. Kondo, Y. Nishina, and M. Fujii, "Anti-Wear Effect of Graphene Oxide in Lubrication by Fluorine-Containing Ionic Liquid for Steel," *Tribol. Online*, . 10, no. 1, pp. 91-95, 2015.
- [2] H. Kinoshita, H. Ono, A. A. Alias, Y. Nishina, and M. Fujii, "Tribological Properties of Graphene Oxide as a Lubricating Additive in Water and Lubricating Oils," *Mech. Eng. J.*, . 2, no. 6, pp. 15-00323, 2015.
- [3] H. Kinoshita and Y. Nishina, "Investigations on Tribological Mechanisms of Graphene Oxide and Oxidized Wood-Derived Nanocarbons as Water-Based Lubricating Additives," *Tribol. Online*, . 11, no. 2, pp. 235-241, 2016.
- [4] A. A. Alias, H. Kinoshita, Y. Nishina, and M. Fujii, "Dependence of pH level on tribological effect of graphene oxide as an additive in water lubrication," *Int. J. Automot. Mech. Eng.*, . 13, no. 1, pp. 3150-3156, Jun. 2016.

[学会発表] (計19件)

- [5] 木之下博, "酸化グラフェンと木材由来酸化ナノカーボンの潤滑添加剤としての展開," 第121回黒鉛化合物研究会, 5/18, 2017.
- [6] 木之下博, 仁科勇太, "酸化グラフェンの界面活性剤を用いたPAOへの分散とそのトライボロジー特性," トライボロジー会議2014秋, 盛岡, E02, 2014.
- [7] 木之下博, アズリ・アリアス・アイデル, 仁科勇太, 藤井正浩, "酸化グラフェン分散水のトライボロジー特性," 第14回機素潤滑設計部門講演会, 長野, 4/21-22, 長野, 1310, 2014.
- [8] 木之下博, アズリ・アリアス・アイデル, 仁科勇太, 藤井正浩, "酸化グラ

フェンの各種液体への分散とそれらのトライボロジー特性," トライボロジー会議2014春, 東京, 5/19-21, 東京, E06, 2014.

- [9] 木之下博, 仁科勇太, "酸化グラフェン潤滑添加剤の摩擦メカニズムの解明," トライボロジー会議2015春, 姫路, 5/27-29, 兵庫, C5, 2015.
- [10] 小野秀樹, 木之下博, 藤井正浩, "酸化グラフェン分散水の摩擦特性へのしゅう動部材の影響," トライボロジー会議2015春, 姫路, PB14, 2015.
- [11] Y. Nishina and H. Kinoshita, "Tribological properties of graphene oxide and oxidized wood-derived nanocarbons as water-based lubricating additives," トライボロジー会議2016春, 東京, 5/23-25, 東京, F16, 2016.
- [12] 杉峯健太, 中植大介, 大宮裕也, 藤井正浩, 木之下博, "潤滑油における酸化ナノカーボンと他添加剤との併用効果 -往復動摩擦試験での添加濃度の影響-, " トライボロジー会議2017秋高松, 11/15-17, 高松, F32, 2017.
- [13] 河元広樹, 行好裕介, 大宮祐也, 藤井正浩, 木之下博, "樹脂の摩擦・摩擦に及ぼす酸化ナノカーボンの形状と濃度の影響," トライボロジー会議2017秋高松, 11/15-17, 高松, E41, 2017.
- [14] 西崎僚太, 小野秀樹, 大宮祐也, 藤井正浩, 木之下博, "ブロックオンリングおよび四球摩擦試験を用いた酸化ナノカーボンと他添加剤との併用効果の解明," トライボロジー会議2017秋高松, 11/15-17, 高松, F33, 2017.
- [15] 竹本和樹 *et al.*, "転動疲労挙動に及ぼす潤滑油への酸化ナノカーボン分散の影響 -表面粗さの変化と寿命への影響-, " トライボロジー会議2017秋高松, 11/15-17, 高松, F34, 2017.
- [16] 金地峻平, 木之下博, "酸化ナノカーボンの潤滑油への分散とその摩擦特性への影響," 日本機械学会 関西学生会 2017年度学生員卒業研究発表講演会, 3/10, 大阪, 11A21, 2018.
- [17] 柴田真範, 木之下博, "水晶振動子微小天秤による酸化ナノカーボンの金属表面上吸着挙動の解明," 日本機械学会 関西学生会 2017年度学生員卒業研究発表講演会, 3/10, 大阪, 10P22, 2018.
- [18] H. Kinoshita and Y. Nishina, "Graphene Oxide and Oxidized Wood-Derived Nanocarbons as Water-Based Lubricating Additives," in *2015 Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (GREEN 2015)*, Sun Moon Lake, TAIWAN, 2015.
- [19] H. Kinoshita and Y. Nishina, "Tribological Mechanisms of Graphene Oxide and Agricultural-Base Nano

- Carbon Material as Lubricating Additives,” in *Extended Abstracts of International Tribology Conference 2015 Tokyo, Tokyo, JAPAN*, 2015, p. 19aG-05.
- [20] H. Ono, H. Kinoshita, Y. Nishina, A. A. Alias, and M. Fujii, “The Influence of Various Sliding Pairs on The Tribology of Graphene Oxide Water Dispersions,” in *Extended Abstracts of International Tribology Conference 2015 Tokyo, Tokyo, JAPAN*, 2015, p. 17P-60.
- [21] M. Kondo, H. Kinoshita, and M. Fujii, “Tribological Properties of Graphene Oxide Dispersed in Fluorine-Containing Imidazolium-Derived Ionic Liquid,” in *Short Papers of The 6th International Conference on Manufacturing, Machine Design and Tribology, Okinawa, JAPAN*, 2015, p. TH-PO-01.
- [22] M. Kanda, Y. Watanabe, H. Tochigi, Y. Nishina, and H. Kinoshita, “Evaluation of the Tribological Behavior Of Graphene Oxide in Oil Lubricants,” in *Extended Abstracts of International Tribology Conference 2015 Tokyo, Tokyo, JAPAN*, 2015, p. 19aG-06.
- [23] H. Kinoshita, H. Ono, A. A. Alias, Y. Nishina, and M. Fujii, “Tribological Properties of Graphene Oxide as a Lubricating Additive in Water and Lubricating Oils,” in *Short Papers of The 6th International Conference on Manufacturing, Machine Design and Tribology, Okinawa, JAPAN*, 2015, p. TH-PO-05.
- [24] 木之下博, 仁科勇太, “酸化グラフェンおよび木材由来高酸化ナノカーボンの潤滑添加剤への応用,” 第5回 酸化グラフェンシンポジウム, 12.11, 岡山, 2015.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

木之下 博 (KINOSHITA, Hiroshi)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 50362760

### (2)研究分担者

仁科勇太 (NISHINA, Yuta)

岡山大学・異分野融合先端研究コア・准教授

研究者番号 : 50585940